

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-181689

(43)Date of publication of application : 21.07.1995

(51)Int.Cl.

G03F 7/32  
G03F 7/32  
G03F 7/027  
G03F 7/038  
H01L 21/027  
H01L 21/312

(21)Application number : 05-345600

(71)Applicant : DU PONT KK

(22)Date of filing : 22.12.1993

(72)Inventor : NIITSUMA AKIRA

(54) METHOD FOR FORMING PATTERNED POLYIMIDE COATING FILM ON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a patterned polyimide coating film on a substrate.

CONSTITUTION: A photocrosslinkable polymer compsn. obtd. by modifying a precursor of polyimide with a compd. having a photosensitive group is applied on a substrate to form a coating film, this film is imagewise exposed and developed and the film at the hardened exposed part is converted into a polyimide resin coating film by heating to form a patterned polyimide resin coating film. In this method, a solvent prepd. by adding 2-methyl-2-propanol to a good solvent or a mixed solvent consisting of the good solvent and a bad solvent is used as a developer in the developing process.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial data. This includes not only sales and purchases but also expenses and income. The second part of the document provides a detailed breakdown of the company's financial performance over the past year. It includes a comparison of actual results against budgeted figures, highlighting areas of strength and areas needing improvement. The third part of the document outlines the company's financial goals for the upcoming year, including targets for revenue, profit, and cash flow. It also discusses the strategies and initiatives that will be implemented to achieve these goals. The final part of the document provides a summary of the key findings and recommendations, emphasizing the need for continued vigilance and attention to financial details.



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリカルゼン酸またはそのモノもしくは、酸無水物と芳香族ジアミンとから誘導されるポリイミド前駆体を感光性基を有する化合物で変成して得られる光架橋性重合体組成物を基板上に適用して被膜を形成させ、この被膜を像様に露光し、未露光部分を現像液で溶解して除去し、残留した露光部分の被膜を加熱してポリイミド樹脂に転化させることにより基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法において、現像液としてエーテル・アルコール・ポロソルブを重量%以上より重量%以下で含有する混合溶媒を使用することを特徴とする上記の方法。

【請求項2】 前記現像液である混合溶媒が、γ-ブチロラクトンを含有することを特徴とする請求項1に記載の基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法。

【請求項3】 前記現像液である混合溶媒が更に、n-ブチロール、i-ブチロール、イソブチロール、n-ペンタノール、i-ペンタノールの何れかまたはその混合液を重量%以上より重量%以下の量で含有することを特徴とする請求項1に記載の基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法。

【請求項4】 請求項1に記載の感光性ポリイミド前駆体を用いて基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法において、エタ液としてシクロヘキサノンとイソブチロールとn-ブチロールのいずれか一方またはその混合液を含有する混合溶媒を使用することを特徴とする上記の方法。

【請求項5】 前記エタ液である混合溶媒がシクロヘキサノンを重量%以上より重量%以下の量で含有することを特徴とする請求項4に記載の感光性ポリイミド前駆体を用いて基板上にパターン化されたポリイミド樹脂被膜を形成させる方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体製造工業、マイクロエレクトロニクス工業、写真製版、印刷グラフィック、レーザー記録を含むイメージング分野などにおいて、保護膜、絶縁膜、層間絶縁膜、レジストコート膜、記録レジスト、製版材料などを、感光性基を有する化合物でポリイミド前駆体を変成して得られる光架橋性重合体組成物から製造するための方法に関する。更に詳細には、上記した光架橋性重合体組成物を基板上に施して得られる被膜を像様に露光し、未露光部分を除去することによって所定のパターンを基板上に得るための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体製造工業およびマイクロエレクトロニクス工業において、耐熱性が強くかつ電気的および機械的特性にすぐれたポリイミド樹脂膜の電子構造中に複素環基を有する樹脂が集積素子の絶縁膜として

やパッシベーション膜として、また高安定実装基板の層間絶縁膜として用いられてきている。

【0003】この樹脂で絶縁膜を形成させる場合において、この絶縁膜の下層となった金属または導電体と他の電子素子または装置との間に回路を形成させる必要が生じうる。またこの樹脂で層間絶縁膜を形成させる場合においても上下層の間に導電路を設けて導通を取ることが必要となる場合が多く、樹脂膜にビアホールを設け、このビアホールを介して上下層を導電体で接続することになる。そしてこのような絶縁膜または層間絶縁膜をプロセス加工性に対する感光性ポリイミド前駆体組成物を用いて形成させ、パターン形成法によって絶縁膜または層間絶縁膜を所望のパターン化された形状のものとする事が行われるようになってきた。

【0004】上記した感光性ポリイミド前駆体組成物を用いるパターン形成法は例えば次のような工程で行われる。

- ①塗布：ポリイミド前駆体組成物ワニスに基板上に塗布する。
- ②エタ：上記組成物ワニス中の溶剤を蒸発させて、塗膜を形成する。
- ③露光：紫外線露光機と所定のフォトマスクを用いて露光する。
- ④現像：現像液で未露光部を溶解除去し、エタで洗浄してパターンを得る。
- ⑤キエマー：加熱することによってポリイミド樹脂に転化させる。

【0005】また、写真製版やイメージング分野において、感光性ポリイミド前駆体組成物を用いて得られる製版材料などの光記録体はその機械的強度などの優れた特性によって注目されるようになった。そしてこのような感光性ポリイミド前駆体の塗膜に像様に露光を行い、未露光部を現像液で溶解除去する場合の現像液としては例えばエーテル・アルコール・ポロソルブ、γ-ブチロラクトン、キシレンやアルコール類および水の混合溶媒などが用いられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリイミド前駆体を用いたポリイミドパターンを形成する場合、解像度および残膜特性において優れ残渣の発生を確実に防止するとともに現像エタ液として消費エタを考慮してエーテル・アルコール・ポロソルブ、γ-ブチロラクトン等のポリイミド前駆体の良溶媒と芳香族化合物、芳香族アルコール類等の貧溶媒との混合溶媒が現像液やエタ液として広く使用されている。同時に環境保護並びに人体への影響を考慮した各種基準・規制が拡張され、その結果として芳香族化合物誘導化合物が近年規制対象となりつつあり、上述のような現像液やエタ液として使用出来ない場合が予想される。

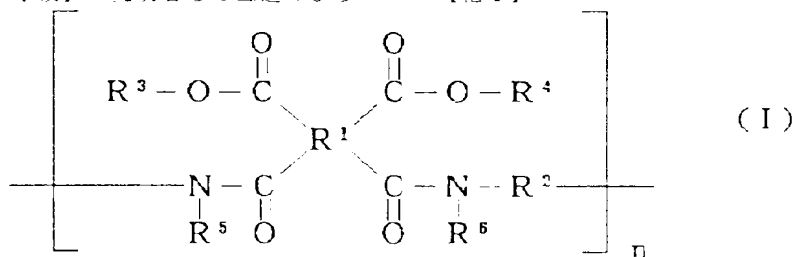
【0007】そこでこの芳香族化合物誘導化合物に代わる

[illegible]

このように、露光度が低下して、未露光部の残留があるように上記で述べたアンダーカットを半膜を導出とする場合、現象時間が極端に長くなり、二重露光及び三露光の面で好ましき方法ではなかった。この欠点を解決するため上記の粗粒物質ミスのペース時間を短くしたり、露光温度を可成り高くなるに於いて現象時間を短縮することも試みられて、だが、現象時間は短縮されるものの一方で、露光度が低下し未露光部が完全に除去することができなくなり、そしてまた膜の底部が削られるアンダーカットが起こるといふ別の問題が発生する。従ってこのような問題の生じない現象方法の解明が求められている。

[ 0 0 0 9 ]

【文】 本報記者の取材によれば、

[illegible][illegible]

【００１０】本発明に係る上記した現象・プロセス液を使用することにより、従来使用されていた芳香族炭化水素化合物を含む現象・プロセス液と同等またはそれ以上の現象能力を呈し、しかも高い解像度と残留率で未露光部の残留がなく、芳香族炭化水素化合物使用時と工程制御を変えする必要がなく、すなわち上記パターン形成の為の設備を変更することがない。

【００１２】本発明で用いられる光阻性重合体組成物は、次の一般式（１）

(421)

一、二、三、四、五、六、七、八、九、十、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七、十八、十九、二十、二十一、二十二、二十三、二十四、二十五、二十六、二十七、二十八、二十九、三十、三十一、三十二、三十三、三十四、三十五、三十六、三十七、三十八、三十九、四十、四十一、四十二、四十三、四十四、四十五、四十六、四十七、四十八、四十九、五十、五十一、五十二、五十三、五十四、五十五、五十六、五十七、五十八、五十九、六十、六十一、六十二、六十三、六十四、六十五、六十六、六十七、六十八、六十九、七十、七十一、七十二、七十三、七十四、七十五、七十六、七十七、七十八、七十九、八十、八十一、八十二、八十三、八十四、八十五、八十六、八十七、八十八、八十九、九十、九十一、九十二、九十三、九十四、九十五、九十六、九十七、九十八、九十九、一百。

[illegible]

(450)





5

幾時の経度を確認し、半露光部の幾多の分岐に分かれ、  
田口朝倉屋が、改竄された。タ、半露光部の二つに分かれ

[illegible]

【０００４】本発明で用いる現像液の混合溶媒は、貧溶媒としてのエーテル、ヘーゴロパノールと良溶媒単独、あるいは良溶媒と貧溶媒との混合液とを混合したものであって、この場合良溶媒としては、上記溶媒を選択して使用するものであるが、パターン加工性、現像速度等を考慮に入れるエーテル、ヘーゴロパノールが好ましい。混合溶媒中、エーテル、ヘーゴロパノールは１０～８０重量％の範囲の量で用いられるが、該混合体の種類、添加剤の種類、あるいは良溶媒と貧溶媒との混合比によって最適量を定めるべき。本発明では、このような現像液を用いることにより現像速度を大きくすることから、安定的に解像度の高いパターン化された半導体樹脂被覆を形成することができる。しかしながら、用いられるエーテル、ヘーゴロパノールは融点が約５０℃と高いため融点をもつために、混合溶媒とした場合でも低温においてはエーテル、ヘーゴロパノールの凝固、分離の可能性があり、そこで、エーテル、ヘーゴロパノールの凝固、分離を防ぐためにヘーゴロパノール、エーテル、ヘーゴロパノール、ヘーゴロパノール、ヘーゴロパノールの少なくとも二種を混合して、その重量％の範囲で混合することが望ましい。しかしその重量％の範囲以外では、現像液由来のパターンの加工性が損なわれることになる。

【成分】現象は、液体、半固体、固体、超固体現象、ガス、現象が挙げられる。現象され、タン化されたポリマー、前駆体の塗膜は、現象液および溶解したポリマー、前駆体を取り除くために直ちに、水液で洗浄される。この水液としてはアセトン、メチルエチルケトン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブタノール、メキシール、エチルベン

19

す。水、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられ、これらに限定される。殊にこれらは無酸素性または窒素性溶媒と見なされ、用いられる。

【例 1-6】本発明においては、リソソ液として現像液であるエタノールと水とを 4:1 の重量比で混合する混合液を使用し、エタノールと水との重量比が混合液として使用して洗浄した場合、パターン形成工程において基板と形成された膜との界面に樹脂被膜との間にはかびが生じる問題が生じ、その重量比以上の現像液であるエタノールと水との混合液を用いて洗浄して洗浄した場合、エタノールが樹脂被膜内に形成されたパターンとの断面にしみ込み生じる問題がある。したがって、リソ液として、エタノールと水とを混合する他の溶媒として、現像工程において現像液に混合されて使用されること並びに現像液の溶解力（たとえば、下記の式(1)として式で表わされる溶解力係数  $\alpha$  の値）を用いて表わされる、特にエタノールとエーテル、アセトンと溶解性に類似した溶解性を呈することに望まれ、したがって、エタノールと水とを用いたことが好ましい。

(0027)

【発明の効果】本発明の方法を用いて本発明性重合体組成物をパターン形成することにより、従来、そのロウ材効率から広く使用されていたが、今後環境保護の目的から使用規制を受ける芳香族炭化水素の熱浴媒に代わって良溶媒との混合剤、現像液として用いられるレジスターパターン形成法に使用することになり、そのとき芳香族炭化水素以上の溶解度、現像速度を有するレジスター、酸溶、水溶性は基板からのはがれおき、更には生露部品の残りを被膜物を減少させたレジスター被膜感光性レジスター前駆体パターンを形成することになり得る。次に本発明およびその効果を実施例により説明するが、本発明はこの実施例により一時的に解釋はされ得るものではない。

【0003】ポリノミド樹脂の製造法

3, 2-ヒス、3, 4-シカトサキジロエニール、ヒス、  
シカトサキジロエは無水物と4, 4'-オキシジアニリン  
の混合物の重量比が、 $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ピロリジンに対して  
1:100から1:10になるまでに $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ピロリジン  
下に混合した際、混合物において減圧し重量を得た後、  
 $\alpha$ -アミノ酸重量を得た。ここで、前記酸無水  
物に対する前記アミンのモル比が、 $0.5 \sim 1$  となる範  
囲であり、望ましくは、 $0.8$  から好ましい、得られた $\alpha$ -  
アミノ酸酸重合物は、モル比で $1 \sim 1$  かの範囲に  
なるように $\alpha$ -メチル- $\gamma$ -ピロリジンとアミンの混合物に、 $1$  -  
 $4$  ートを混合し、混合物において減圧した、さらに得られ  
た混合物に、4, 4'- $\alpha$ -シカトサキジロエニールとジアニ  
リン $0.5\%$ 、 $\beta$ -タルカブドヘンジキサザール $2\%$ 、  
ビス(2'-オルゴ- $\gamma$ -ピロフェニール-4, 6-シアニ  
ル、 $\alpha$ -ミズゾール $0.5\%$ を、それぞれ前記アミノ酸重合物  
に対する重量比において混合し、溶解性をもちた $\alpha$ -ア  
ミノ酸酸前駆体の溶液を得た。



## 【0.030】実施例1

シリコンガラス上にスピロータを用いて導るれを感光性ポリイミド前駆体の溶液を塗布した。塗布条件は、 $2.0 \text{ cm}^2/\text{s}$ の速度で、 $0.1 \text{ s}$ の時間であった。次にこの塗膜を室温で3分その後 $1.0 \times 10^3 \text{ W/m}^2$ の条件でホットプレート上で加熱し、厚み約 $2.0 \mu\text{m}$ のポリイミド前駆体の塗膜を得た。この膜に、 $8 \sim 20.0 \text{ W/m}^2$ のサイレントマースが印刷されたマスキングを密着させ、キャノン社製810A-8001B露光機を用いて、 $365 \text{ nm}$ の水銀ランプの1線を使用して、 $1.6 \text{ J/m}^2$ のエネルギーで露光した。露光後イソブタノールが7.0重量%、2-メチル-2-プロピルアルコールが3.0重量%からなる現像液と、イソブタノールが8.0重量%、シクロヘキサノンが1.5重量%からなるリンス液を用いて、ポリイミド前駆体塗膜の現像を行いパターンを得た。この時の現像時間は2.5秒であり、未露光部におけるポリイミド前駆体の現像液に対する溶解速度は $1.8 \text{ mg/s}$ であった。また、露光部における現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の割合、すなわち残膜率は9.8%であった。

## 【0.030】実施例2

実施例1と同様に厚み $2.0 \mu\text{m}$ のポリイミド前駆体の塗膜を得た。その後の露光エネルギーは1線で $1.0 \text{ J/m}^2$ であった。N-メチル-2-ピロリドンが5.0重量

%、2-メチル-2-プロピルアルコールが3.0重量%からなる現像液とイソブタノールが7.0重量%、シクロヘキサノンが3.0重量%からなるリンス液を用いて、現像を行いパターンを得た。現像時間は1.5秒であり、未露光部の溶解速度は $2.0 \text{ mg/s}$ 、また残膜率は8.0%であった。

## 【0.031】実施例3

実施例1と同様に厚み $2.0 \mu\text{m}$ の塗膜を得て、 $1.6 \text{ J/m}^2$ の1線で露光を行った。イソブタノールが6.4重量%、2-メチル-2-プロピルアルコールが3.7重量%、イソブタノールが9重量%とからなる現像液と、イソブタノール9.0重量%、シクロヘキサノンが1.0重量%からなるリンス液を用いて現像を行いパターンを得た。現像時間は0.8秒であり、未露光部の溶解速度は $1.8 \text{ mg/s}$ 、また残膜率は9.8%であった。

## 【0.032】比較例1～3

実施例と同様に塗膜を形成し、 $1.6 \text{ J/m}^2$ のエネルギーの1線を使用して露光後、下記のような現像液とリンス液との組み合わせでスプレー現像、リンスを行いポリイミド前駆体パターンを形成した。それぞれの場合の現像時間、未露光部の溶解速度および残膜率は表1に示す通りであった。

## 【0.033】

	現像液(重量%)	リンス液(重量%)
比較例1	イソブタノール、2-メチル-2-プロピルアルコール=1.5/8.5	イソブタノール/シクロヘキサノン=8.5/1.5
2	イソブタノール/2-メチル-2-プロピルアルコール=4.0/1.0	イソブタノール/シクロヘキサノン=7.0/3.0
3	イソブタノール/2-メチル-2-プロピルアルコール/イソブタノール=6.0/1.5/2.5	イソブタノール/シクロヘキサノン=9.0/1.0

以上の実施例、比較例の条件および結果をまとめて表1に示す。

## 【0.034】

## 【表1】

	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	残膜率 (%)	露光エネルギー ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	現像方法	現 像 液 (重量比)
実施例 1	20	95	160	スプレー	$\gamma$ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール = 70/30
2	20	96	160	スプレー	N-メチル-2-ピロリド ン/2-メチル-2-プロ パノール=50/50
3	20	95	160	スプレー	$\gamma$ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール /n-ブタノール = 64/27/9
比較例 1	20	98	160	スプレー	$\gamma$ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール = 15/85
2	20	93	160	スプレー	$\gamma$ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール = 90/10
3	20	95	160	スプレー	$\gamma$ -ブチロラクトン/2- メチル-2-プロパノール /n-ブタノール = 60/15/25

	現像速度 ( $\text{mg}/\text{s}$ )	解像度	クラック 有 無	ベ ー ク 条 件
実施例 1	18	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
2	20	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
3	18.5	良好	なし	85℃/3分および120℃/3分
比較例 1	9	不良	有	85℃/3分および120℃/3分
2	22.5	不良	なし	85℃/3分および120℃/3分
3	18.5	不良	なし	85℃/3分および120℃/3分

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

21/312

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 7352-4M

7352-4M

H01L 21/30

569

B